

明細書

積層型圧電素子

<技術分野>

本発明は、積層型圧電素子に関するものであり、特に導体層と圧電体層とが同時焼成により形成される同時焼成型の積層型圧電素子及びその製法、並びに該積層型圧電素子を備えた噴射装置に関するものである。

<背景技術>

導体層と圧電体層とが同時焼成により形成された柱状形状の積層圧電体本体を有する同時焼成型の積層型圧電素子は、従来から、圧電アクチュエータ、圧電トランス、インクジェット用プリンターヘッド等に適用されている。このような同時焼成型の積層型圧電素子は、例えば特開2002-293625号に記載されているように、セラミックグリーンシート（圧電体層に対応）と導体パターン層（導体層に対応）を交互に積層した柱状積層体を、大気中にて同時焼成して柱状積層圧電体を形成し、この柱状積層圧電体の側面に外部電極を形成することによって形成される。

ところで、従来公知の積層型圧電素子では、一般に、圧電体層を形成する圧電磁器としては、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ などのPb含有のペロブスカイト型複合酸化物を主結晶相として含有する圧電磁器によりものが使用され、さらに、導体層中の導体成分としては、金属PdやAg-Pd合金などが使用されている。

<発明の開示>

しかしながら、Pb含有の圧電体層とパラジウム（Pd）含有の導体層とが同時焼成により形成されている積層型圧電素子では、導体層と圧電体層との接着強度が高いという利点を有しているが、圧電体層の絶縁抵抗が低いという問

題があった。

従って、本発明の目的は、Pb含有の圧電体層とパラジウム（Pd）含有の導体層とが同時焼成により形成され、しかも圧電体層の絶縁抵抗が大きい積層型圧電素子及びその製法を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記の積層型圧電素子を用いた噴射装置を提供することにある。

本発明によれば、Pbを含む圧電体層と、導体成分としてパラジウムを含む導体層とを交互に積層してなる積層型圧電素子において、

2つの導体層の間に形成されている圧電体層には、該導体層との界面部分に、PbとPdとが混在する領域が層状に形成されており、該領域は、それぞれ、該圧電体層の厚みに対して3%以下の厚みを有していることを特徴とする積層型圧電素子が提供される。

かかる積層型圧電素子においては、

（1）前記領域は、それぞれ、前記圧電体層の厚みに対して1～3%の厚みを有していること、

（2）前記圧電体層の厚みが50μm以上であること、

（3）前記圧電体層は、AサイトにPbを含み、且つBサイトにZr及びTiを含むABO₃型組成を有するペロブスカイト型複合酸化物を結晶相として有する圧電磁器により形成されており、該圧電体層中に存在するAサイト元素とBサイト元素との元素比（A/B）が1未満であること、

（4）前記導体層の厚みが1μm以上であること、

（5）前記導体層は、導体成分として、少なくともパラジウムを含む周期律表第Ⅷ族元素と、周期律表第Ⅰb族元素とを含有していること、

（6）前記導体層は、第Ⅷ族元素含有量をM1質量%及び第Ⅰb族元素の含有量をM2質量%としたとき、下記の条件：

$$0.001 \leq M1 \leq 15$$

$$85 \leq M2 \leq 99.999$$

$$M1 + M2 = 100 \text{ 質量\%}$$

を満足していること、

(7) 前記導体層は、周期律表第Ⅷ族元素として、Ni、Pt、Rh、Ir、Ru及びOsからなる群より選択される少なくとも1種と、パラジウムとを含有し、且つ周期律表第Ⅰb族元素として、Cu、Ag及びAuの少なくとも1種を含有していること、

(8) 前記圧電体層中には、圧電体層の体積当り15%以下の量で微細なボイドが分布していること、

(9) 前記ボイドは、圧電体層の厚み方向を短軸とし且つ圧電体層の面方向を長軸とする扁平形状で分布していること、

(10) 前記ボイドの短軸の長さをa、長軸の長さをbとしたとき、 $b/a \leq 4$ であり、且つ $b \geq 3 \mu m$ であること、
が好適である。

本発明によれば、また、

Pb成分を含む圧電体原料粉末を用いて成形されたグリーンシートの一方の表面に、導体成分としてパラジウムを含む導体ペーストを塗布して導体ペースト層を形成する工程；

前記導体ペースト層を表面に有するグリーンシートの複数毎を、グリーンシートと導体ペースト層とが交互に位置するように積層して柱状積層体を形成する工程；

前記柱状積層体を、酸素分圧が $10^{-12} atm \sim 0.195 atm$ の雰囲気中にて焼成して柱状積層圧電体を形成する工程；

及び

前記柱状積層圧電体の側面に外部電極ペーストを塗布し、焼き付けることにより外部電極を形成する工程；

からなることを特徴とする積層型圧電素子の製法が提供される。

かかる製法においては、

(a) 前記柱状積層体の焼成を $1000^{\circ}C$ 以下で行うこと、

(b) 前記圧電体原料粉末に樹脂製ビーズを配合して成形されたグリーンシー

トを用いること、
が好ましい。

本発明によれば、さらに、噴射孔を有する収納容器と、該収納容器内に収容された上記積層型圧電素子と、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備してなることを特徴とする噴射装置が提供される。

Pb含有の圧電体層と、導体成分としてパラジウム（Pd）を含有する導体層とを同時焼成すると、導体層中のPdが圧電体層中のPb（酸化物の形で存在している）と反応し、圧電体層中に拡散してしまい、この結果、2つの導体層の間に形成されている圧電体層には、該導体層との界面部分に、PbとPdとが混在する領域が層状に形成されることとなる（以下、この層状領域をPb-Pd混在領域と呼ぶ）。このPb-Pd混在領域は、後述する実施例で示されているように、分析電子顕微鏡により確認することができる。このようなPb-Pd混在領域では、Pdは、酸化物或いはPbとの合金などの形で存在している。

上記のようなPb-Pd混在領域の存在により、導体層と圧電体層との接着性は向上するのであるが、圧電体層の絶縁抵抗が低下してしまう。この絶縁抵抗が低いと静電容量が低くなるなど、圧電性能の低下をもたらす。本発明では、Pb成分を含有する圧電体層とPdを含有する導体層との同時焼成を、酸素分圧が 10^{-12} atm \sim 0.195 atmの雰囲気中で行うことにより、導体層中のPdと圧電体層中のPbとの反応や圧電体層中への拡散が抑制され、Pb-Pd混在領域の厚みが圧電体層の厚みに対して3%以下、特に1～3%の範囲に調整され、この結果として、適度な接着性を保持しつつ、圧電体層の絶縁性の低下を抑制し、圧電特性を高めることが可能となったのである。例えば、従来公知の積層型圧電素子では、圧電体層と導体層との同時焼成が大気中（酸素分圧が0.2 atm）の如き酸素濃度の高い雰囲気中で行われていたため、圧電体層に形成されるPb-Pd混在領域の厚みが厚く（圧電体層の厚みに対

して３％よりも大きい）、圧電体層の絶縁性の低下が大きく、圧電特性の低下を回避できなかったのである。

<図面の説明>

図１は、本発明の積層型圧電素子の一実施例の概略断面図である。

図２は、図１の積層型圧電素子の層状構造を示す部分拡大図である。

図３は、図１の積層型圧電素子における圧電体層を拡大して示す拡大断面図である。

図４は、本発明の好適例における圧電体層の構造を示す概略図である。

図５は、図１の積層型圧電素子を用いた噴射装置の説明図である。

<発明を実施するための最良の形態>

（積層型圧電素子）

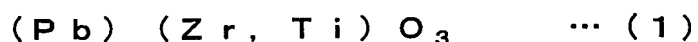
本発明の積層型圧電素子の一例の概略構造を示す図１において、この積層型圧電素子は、複数の圧電体層１と導体層（内部電極層）３とが交互に積層された柱状積層体（素子本体）５を有しており、この素子本体５の異なる側面に、それぞれ外部電極板７，７が接続されており、各外部電極板７には、リード線９が接続されている。（即ち、外部電極板７，７の一方は正極板となり、他方が負極板となる。）

また、図１から理解されるように、隣り合う導体層３は、異なる外部電極板７に接続されており、外部電極板７，７に所定の電圧を印加したとき、隣り合う圧電体層１，１には、互いに逆向きの電界が加わるように構成されており、逆圧電効果により、積層方向への変位が生じるようになっている。

さらに、図３に示されているように、圧電体層１における導体層３との界面部分には、 $Pb-Pd$ 混在領域１０が形成されている。

このような積層型圧電素子において、圧電体層１は、 Pb 成分を含有する圧電磁器により形成されている。このような Pb 含有の圧電磁器として代表的なものは、 A サイト構成元素種として Pb を含む ABO_3 型組成のペロブスカイト

型複合酸化物が主結晶相として析出しているものである。このようなペロブスカイト型複合酸化物として、特に好ましいものは、Bサイト構成元素種としてZrおよびTiを含むものであり、かかるペロブスカイト型複合酸化物は、理想的には、下記式(1)：



で表すことができる。また、Aサイトに存在するPbの一部は他の元素、例えばCa、Sr、Ba、Nd及びLiからなる群より選択された少なくとも1種の元素で置換されていてもよい。さらに、BサイトのZrやTiの一部も他の元素で置換されていてもよく、このようなBサイト置換元素としては、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Nb、Sbなどの元素を例示することができ、このようなBサイト置換元素の1種或いは複数により、Zr及びTiの一部が置換されていてもよい。このようなPb含有の圧電磁器により圧電体層1を形成することにより、キュリー温度および実効的な圧電歪定数が高くなる。

本発明の積層型圧電素子においては、圧電体層1中に存在するAサイト構成元素とBサイト構成元素との元素比(A/B)が1未満、特に0.980～0.999の範囲にあるのが好ましい。即ち、Bサイト構成元素をAサイト構成元素に比して若干過剰に存在させることにより、Pb元素の多くをペロブスカイト複合酸化物のAサイトに安定に存在させることができ、ペロブスカイト複合酸化物の形成に寄与しないPb量を低減させ、後述する導体層3中のPdとの反応を有効に抑制し、Pb-Pd混在領域10の厚み増大を回避することができるからである。

また、このようなペロブスカイト型複合酸化物を主結晶とする圧電磁器により形成されている圧電体層1においては、Bサイト構成元素種の平均価数が4.002～4.009の範囲となるように、これら元素種の含有量が設定されていることが好ましい。Bサイト構成元素種の平均価数がこのような範囲にある圧電体層1では、ペロブスカイト型複合酸化物の理想的な組成に比して、酸素量が過剰となり、この結果、同時焼成時における導体層3中のPdと圧電

体層 1 中の P b との反応を抑制し、P b - P d 混在領域の厚みの増大を有効に回避することができる。尚、B サイト構成元素種の平均価数は、周期律表における元素の一般的な電子の過不足から生じるイオン化の価数を意味するものであり、例えば、B サイト構成元素種のトータル量を 1 モルとしたとき、Z r (価数 : + 4) を 0. 4 モル、T i (価数 : + 4) を 0. 4 モル、W (価数 : + 6) を 0. 1 モル、および Y b (価数 : + 3) を 0. 1 モル含有している場合、平均価数は、 $4 \times 0. 4 + 4 \times 0. 4 + 6 \times 0. 1 + 3 \times 0. 1 = 4. 1$ となる。

圧電体層 1 を構成するペロブスカイト複合酸化物の平均結晶粒径は、高い圧電特性及び強度を確保するという点で、 $1 \sim 6 \mu\text{m}$ 、特に $1. 5 \sim 4 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。この平均結晶粒径は、原料粉末やその仮焼物の平均粒径によりコントロールすることができる。

また、上記の圧電体層 1 の厚みは、特に制限されるものではないが、P b - P d 混在領域 1 0 による圧電特性の低下を抑制できるという点では、 $50 \mu\text{m}$ 以上の厚みを有していることが好適である。

導体層 3 は、少なくとも P d を含む。即ち、導体層 3 は、高電気伝導性を確保するという点で、A g、C u、A u などの周期律表第 I b 族金属（或いはその合金）で形成されているのが好ましいが、この場合には、焼成温度が低くなってしまい、前述した圧電体層 1 との同時焼成が困難となってしまう。このため、本発明においては、P d を上記の第 I b 族金属（特に好ましくは A g）と併用して導体層 3 を形成する。これにより、圧電体層 1 と導体層 3 との同時焼成が可能となる。また、P d を他の周期律表第 VIII 族金属と組み合わせ、第 I b 族金属と併用することもでき、このような P d 以外の第 VIII 族金属としては、N i、P t、R h、I r、R u、O s を例示することができ、特に P t が好適である。このような P d 以外の第 VIII 族金属は、P d 当り 5 モル % 以下の量で使用する事ができる。

本発明においては、導体層 3 中の第 VIII 族金属（P d を含む）の含有量を M 1 質量 %、第 I b 族金属の含有量を M 2 質量 % としたとき、下記条件：

$$0. 001 \leq M 1 \leq 15、特に 3 \leq M 1 \leq 8、$$

$85 \leq M2 \leq 99.999$ 、特に $92 \leq M1 \leq 97$ 、

$M1 + M2 = 100$ 質量%

満足していることが、高電気伝導性を確保しつつ同時焼成を可能とする点で好ましい。

また、上記の導体層 3 中には、少量の無機誘電体成分、例えば前記圧電体層 1 の形成に使用されるペロブスカイト型複合酸化物（或いは該複合酸化物の形成に使用される酸化物成分）を含有させることもでき、これにより、内部電極層 3 と圧電体層 1 との接着性を高めることができる。但し、このような無機誘電体成分が多量に配合されると、導体層 3 の電気伝導性が損なわれてしまうため、このような無機誘電体成分は、導体層 3 を構成する導体成分の合計量当たり 5 質量%以下とするのがよい。また、無機誘電体成分の粒径は、圧電体層 1 を形成している圧電磁器の平均結晶粒径よりも小さいことが好適である。

上述した導体層 3 の厚みは $1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。即ち、導体層 3 の厚みを $1 \mu\text{m}$ 以上とすることにより、導体層 3 中の導体成分（Pd）の一部が圧電体層 1 内へ拡散しても、このような拡散による影響を有効に抑制し、導体層 3 の有効面積を高く維持でき、静電容量などの特性の低下を抑えることができる。

本発明においては、図 3 に示されているように、圧電体層 1 における導体層 3 との界面部分に、Pb-Pd 混在領域 10 が形成されているが、この Pb-Pd 混在領域 10 は、その厚み t_1 が圧電体層 1 の厚み t_0 当たり 3% 以下、特に 2.9% 以下に抑制されていることが重要である。即ち、既に述べたように、上述した Pb 成分を含有する圧電体層 1 と Pd を含有する導体層 3 とを同時焼成により形成すると、圧電体層 1 中の Pb（特にペロブスカイト複合酸化物の形成に寄与しない Pb 酸化物）と反応し、圧電体層 1 中に拡散し、この結果として、圧電体層 1 における導体層 3 との界面部分に Pb-Pd 混在領域 10 が形成されるのである。即ち、この Pb-Pd 混在領域 10 では、Pd は、酸化物或いは Pb との合金などの形態で存在している。本発明では、後述する同時

焼成に際しての焼成雰囲気調整することにより、Pb-Pd混在領域10の厚み t_1 が従来公知の積層型圧電素子に比して小さく、圧電体層1の厚み t_0 当り3%以下、特に2.9%以下に抑制されているため、Pb-Pd混在領域10による圧電体層1の電気絶縁性の低下が抑制され、圧電特性の低下を回避し、優れた圧電特性を確保することができる。但し、このPb-Pd混在領域10の厚み t_1 があまり薄いと、圧電体層1と導体層3との接着力が低下し、剥離等を生じ易くなるため、その厚み t_1 は、圧電体層1の厚み t_0 当り1%以上であることが好ましい。

上述した圧電体層1や導体層3の数は、所望の特性を得るために、それぞれ100~400層が好ましい。また、かかる積層型圧電素子（素子本体5）の形状は、四角柱、六角柱、円柱等、どのような柱体であっても構わないが、切断の容易性から四角柱状が望ましい。

また、上述した本発明の積層型圧電素子においては、図4に示すように、圧電体層1内に微細なポイド13を分布させておくことが好ましい。即ち、このような微細なポイドを分布させることにより、圧電体層1の変形性を高めることができ、逆圧電効果による変位量を増大させることができる。このようなポイド13は、その総量が、圧電体層1に対して15体積%以下、特に5体積%の範囲とすることが、圧電体層1の強度低下を回避する上で好適である。

さらに、上記のようなポイド13は、樹脂製ビーズを配合しての焼成により形成され、製造工程で加えられる圧力によって扁平形状に変形し、例えば図4に示されているように、厚み方向を短軸とし、面方向を長軸とする形状で圧電体層1内に分布することとなる。このように分布するポイド13は、それぞれ、扁平度が小さいことが望ましく、例えば、短軸の長さを a 、長軸の長さを b とするとき、下記条件；

$$b/a \leq 4、特に b/a \leq 2、$$

$$b \geq 3 \mu m、特に 3 \mu m \leq b \leq 20 \mu m$$

の条件を満足していることが好ましい。即ち、ポイド13の扁平度が大きいと、圧電体層1に電界を印加したとき、ポイド13の両端部（曲率の小さい部分）

に電界が集中し、このような電界集中の部分に応力が集中することとなり、クラックが発生し易くなってしまう。しかるに、ポイド13の形状を、上記のように扁平度が小さく、球形に近い形状とすることにより、電界集中を有効に抑制し、クラックの発生を回避することができる。また、上記のポイド13の短軸の長さ a は、 $a \leq 0.5 t_0$ 、特に $a \leq 0.15 t_0$ (t_0 : 圧電体層1の厚み)の範囲にあることが好ましい。この短軸の長さ a (厚み方向の長さ)が過度に大きいと、圧電体層1の耐電圧性が低下するおそれがあるからである。

尚、上記のようなポイド13の形状は、後述するように、用いる樹脂製ビーズの粒径や焼成前での圧電体層形成用グリーンシートに加える温度や圧力によって調整することができる。

(積層型圧電素子の製造)

上述した積層型圧電素子を製造するにあたっては、先ず、所定の組成の圧電体原料粉末を調製し、これを仮焼し、次いで成形して圧電体層用のグリーンシートを作製する。

圧電体原料粉末は、Aサイト用原料化合物の粉末とBサイト用原料化合物の粉末とを混合したものであるが、Aサイト用原料化合物としては、Pb酸化物及び必要により前述したAサイト置換元素の酸化物もしくは炭酸塩が使用される。Bサイト用原料化合物としては、Zr酸化物 (ZrO_2)、Ti酸化物 (TiO_2)、及び必要により前述したBサイト置換元素の酸化物或いは炭酸塩などが使用される。Aサイト用原料化合物としてのPb酸化物には、各種のものがあるが、特に微粉化が容易であり、しかも後述する各種溶媒に対して安定であり組成変動を生ぜず、組成調整が容易であるという点で、 Pb_3O_4 を用いることが望ましい。これらの原料化合物は、通常、前述した式(1)の組成比を満足するように混合されるが、本発明では、Aサイト構成元素とBサイト構成元素との元素比 (A/B) が1未満、特に0.980~0.999となるように混合するのがよい。即ち、ペロブスカイト複合酸化物の形成に寄与しないPb原料の量を低減させることにより、前述したPb-Pd混合領域の厚みを薄くすることができるからである。

また、上記の原料粉末は、 1000°C 以下での低温での焼成を有効に行うために、平均粒径 D_{50} が $0.8\mu\text{m}$ 以下の微粉に調整されていることが好ましい。このような微粉化は、例えば、振動ミル、アトライタ、ボールミルなどを用いて行うことができるが、特に 5mm 以下の径の球状ボールを用いてのボールミルによる湿式粉碎によって微粉化を行うことが好ましい。ボールの材質としては、不純物の混入を抑制でき、しかもボールに由来して不純物が混入した場合にも圧電特性の低下を抑えることができるという理由から、ジルコニアが好ましい。

上記のように微粉化された原料粉末は、必要により乾燥或いは脱水等を行った後、 900°C 以下、好ましくは $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $730\sim 760^{\circ}\text{C}$ の低温領域で仮焼される。得られた仮焼物は、適度な粉碎処理により、平均粒径 D_{50} が $0.8\mu\text{m}$ 以下となり、特に積算粒径 D_{90} が $0.9\mu\text{m}$ 以下となるような均一な粒度分布を有するように粒度調整されていることが望ましい。また、かかる粉碎処理により、そのBET比表面積は $7\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上となっていることが好適である。即ち、前述した原料粉末の微粉化により、仮焼物の粉碎を軽めにして（凝集物が解れる程度の粉碎）上記のような粒度調整を行うことができ、これにより、高い反応性を維持することができ、 1000°C 以下での低温での焼成により、目的とする圧電体層1を形成することができる。

次いで、上記のようにして粒度調整された仮焼物の粉末を用いて成形することにより、圧電体層用のグリーンシートを得ることができるが、この成形は、それ自体公知の手段により行うことができる。例えば、この仮焼粉末を、アクリル系樹脂等の有機バインダと混合し、さらに必要により水やアルコール等の溶媒及び可塑剤等を混合して成形用スラリーを調製し、このスラリーを用いて、ドクターブレード法、押出し成形法等の成形手段によってグリーンシートを得ることができる。

また、圧電体層1内に前述したボイド13を形成する場合には、上記の成形用スラリー中に、ボイド13の体積割合が前述した範囲となる程度の量で樹脂

製ビーズを配合する。この樹脂製ビーズは、均一な形状のボイド 13 が形成されるように、乳化重合や懸濁重合により作製された真球に近い形状を有していることが好ましく、また、その平均粒径は、1 乃至 30 μm 程度の範囲にあることが好適である。一般的には、コスト等の観点から、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン製のビーズやポリ(メタ)アクリレートなどのアクリル樹脂製ビーズが好適に使用される。

上記のようにして作製された圧電体層用のグリーンシートの片面に、導体成分として Pd を含む前述した導体層形成用導体成分を有機バインダや溶媒と混合して調製された導体ペーストをスクリーン印刷法により印刷し、導体層 3 に対応する導体ペースト層を形成する。この導体ペースト層を乾燥させた後、このような導体ペースト層が形成された複数のグリーンシートを所定の枚数だけ積層し、この積層体の最上層及び最下層に、導電性ペーストが塗布されていないグリーンシートを積層し、素子本体 5 に対応する柱状積層体を作製する。

次いで、上記の柱状積層体を加圧下に 50 ~ 200 °C で加熱して一体化し、所定の大きさに切断した後、300 ~ 400 °C 程度の温度に 5 ~ 40 時間程度加熱して脱バインダを行い、引き続いて焼成が行われる。即ち、前述した樹脂製ビーズがグリーンシート内に配合されている場合には、柱状積層体の加圧及び加熱により、樹脂製ビーズが若干扁平状に変形して図 4 に示すような形態で分布し、脱バインダにより、この樹脂製ビードが除かれてボイド 13 が形成される。このボイド 13 の形態は、焼成収縮によって多少変化するが、基本的には柱状積層体の加圧、加熱時の樹脂製ビーズの形態に依存するため、その加圧力や加熱温度は、前述した条件を満足するような形態のボイド 13 が生成するように設定される。例えば、加圧力が大きく、また加熱温度が高い場合には、樹脂製ビーズの変形度合いが大きくなり、扁平度の高いボイド 13 が生成することとなる。

本発明において、焼成は、1000 °C 以下、特に 950 ~ 980 °C の低温領域で 2 ~ 5 時間程度行われ、これにより導体ペースト層とグリーンシートとが同時に焼成され、緻密な圧電体層 1 と導体層 3 とが交互に積層された素子本体

5に相当する積層焼結体を得られる。

本発明においては、上記の焼成を、酸素分圧が 10^{-12} atm \sim 0.195 atmの雰囲気中で行うことが重要である。即ち、このような雰囲気中で焼成を行うことにより、導体ペースト層中のPdが適度にグリーンシート中のPb成分（酸化鉛）と反応し、グリーンシート中に拡散していくため、圧電体層1の導体層3との界面部分に、前述した適度な厚みのPb-Pd混在領域10が形成されるのである。例えば、酸素分圧が上記範囲よりも大きな雰囲気（例えば大気中）で焼成を行うと、Pb成分と反応するPd量が多くなり、この結果、圧電体層1に形成されるPb-Pd混在領域10の厚み t_1 が前述した範囲よりも大きくなってしまい、圧電体層1の絶縁抵抗が低下してしまう。また、酸素分圧が上記範囲よりも小さな雰囲気中で焼成が行われると、Pb成分と反応するPd量がほとんどなくなり、Pdの拡散をほとんど生ぜず、この結果、Pb-Pd混在領域10の厚み t_1 が著しく薄くなってしまい、圧電体層1と導体層3との接着性が低下し、剥離を生じ易くなってしまう。尚、導体ペースト中の導体成分としてPdとともにNiやCuが使用されている場合には、焼成雰囲気の酸素分圧を、上記範囲内でも特に低い側とすることが、NiやCuの酸化を防止する上で好ましい。

上記で得られた素子本体（積層焼結体）5の側面には、内部電極層2の端部が露出している。このため、この素子本体5の所定の2つの側面において、内部電極層2の端部を一層おきに研削して溝を形成する。一方の側面に形成されている溝と他方の側面に形成されている溝とは、互い違いとなっている。また、これらの溝は、通常、その深さが50 \sim 150 μ m程度であり、その幅（積層方向の長さ）は、50 \sim 100 μ m程度である。

このようにして形成された溝に、必要により、例えばシリコンゴム等の絶縁体を充填し、このような溝が形成されている各側面に、外部電極板7を接着剤等により貼り付ける。これにより、一方の外部電極板7と他方の外部電極板7とは、異なる内部電極層3の端部に、それぞれ互い違いに接続された構造となる。

この後、外部電極板 7、7 のそれぞれにリード線 9 を接続し、図 1 及び図 2 に示す構造の積層型圧電素子が得られる。この積層型圧電素子は、その外周面に、ディッピング等の方法によりシリコンゴムを被覆した後、 3 kV/mm の分極電界を印加して分極処理することで、最終的に圧電アクチュエータとして使用に供される。

(噴射装置)

上記のような積層型圧電素子は、内部電極層となる導体層が圧電体層との同時焼成により製造でき、しかも、圧電体層の絶縁抵抗の低下が抑制され、高い静電容量を確保でき、優れた圧電特性を示す。このような積層型圧電素子は、各種燃料やガスなどの媒体用の噴射装置として有用である。このような噴射装置は、例えば噴射孔を有する収納容器内に、上述した構造の積層型圧電素子を收容してなるものであり、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブを備えている。

上記の噴射装置の構造の一例を図 5 に示した。図 5 において、収納容器 31 のシリンダ 39 の内部には、前述した構造の積層型圧電素子（圧電アクチュエータ）43 が收容されている。

収納容器 31 の一端には噴射孔 33 が設けられ、また収納容器 31 内には、噴射孔 33 を開閉することができるニードルバルブ 35 が收容されている。

噴射孔 33 には、ニードルバルブ 35 により遮断可能に、燃料通路 37 が連通しており、この燃料通路 37 は外部の燃料供給源に連結され、燃料通路 37 には常時、一定の高圧で燃料が供給されている。即ち、ニードルバルブ 35 が噴射孔 33 を開放すると、燃料通路 37 に供給されていた燃料が一定の高圧で内燃機関の燃料室（図示せず）内に噴出されるように形成されている。

また、ニードルバルブ 35 の上端部は直径が大きくなっており、シリンダ 39 内で摺動可能なピストン 41 に連なっており、ピストン 41 は、皿バネ 45 によって上方に賦勢されているとともに、シリンダ 39 内に收容されている圧電アクチュエータ 43 に連結されている。

このような噴射装置では、電圧印加により圧電アクチュエータ 43 が伸長すると、ピストン 41 が押圧され、ニードルバルブ 35 が噴射孔 33 を閉塞し、燃料の供給が停止される。また、電圧の印加が停止されると圧電アクチュエータ 43 が収縮し、皿バネ 45 がピストン 41 を押し返し、噴射孔 33 が燃料通路 37 と連通して燃料の噴射が行われるようになっている。

このような噴射装置は、この装置の心臓部であるアクチュエータとして上記の高性能で低コストの積層型圧電素子を採用している。従って、本発明では、噴射装置の高性能化や低コスト化を図ることができる。

<実施例>

本発明を次の実験例で説明する。

(実験例 1)

高純度の Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 WO_3 、および Yb_2O_3 の各粉末を所定量秤量し、直径 5 mm のジルコニア製ボールを有するボールミルで 20 時間湿式混合して、圧電体層用の原料粉末を調製した。尚、この原料粉末においては、形成されるペロブスカイト型複合酸化物を、下記式：



で表したとき、A サイト元素と B サイト元素との元素比 (A/B) が 0.99 ~ 1 に設定され (表 1 参照)、B サイトの平均価数は 4.005 に設定されている。

上記の原料粉末を、脱水、乾燥した後、750℃で 3 時間仮焼した後に解砕し、仮焼物の平均粒径 (D_{50}) を 0.8 μm 以下、BET 比表面積を 8 m^2/g 以上に調整した。

次に、上記の仮焼粉末と、アクリル樹脂バインダと、ジブチルフタレート (可塑剤) とを混合してスラリーを作製し、スリップキャスト法により、厚みが 150 μm のセラミックグリーンシートを作製した。このグリーンシートの片面に Ag-Pd を主成分とし、表 1 に示す Ag/Pd 比を有する導体ペー

ストを、スクリーン印刷法により $5\ \mu\text{m}$ の厚みに所定のパターンで印刷し、導体ペーストを乾燥させた後、導体ペースト層が形成された複数のグリーンシートを 200 枚積層し、この積層体の上端部及び下端部の両方に、導電性ペーストが塗布されていないグリーンシートを 10 枚積層した。

次に、この積層体を 100°C で加熱を行いながら加圧を行い、積層体を一体化し、 $12\text{mm} \times 12\text{mm}$ の大きさに切断した後、 800°C で 10 時間の脱バインダを行い、表 1 に示す酸素分圧を有する雰囲気中で、 $950 \sim 1000^\circ\text{C}$ で 2 時間本焼成を行ない、アクチュエータ本体となる積層焼結体を得た。

上記の積層焼結体の 2 つの側面において、内部電極端部を含む圧電磁器の端部に、該 2 側面において互い違いになるように、外部電極板（正極板及び負極板）を形成した。この後、正極板、負極板にリード線を接続し、外周面にデIPPINGにより、シリコンゴムを被覆した後、 3 kV/mm の分極電圧を印加して分極処理し、積層型圧電素子を得た。

上記で得られた積層型圧電素子について、圧電体層中の Pb-Pd 混在領域の厚み、絶縁抵抗、実効的な圧電歪定数、キュリー温度の評価を、以下の方法で行い、その結果を表 1 に示した。

Pb-Pd 混在領域の厚みは、圧電体層の切断断面を研磨し、分析電子顕微鏡を用いて元素成分を分析して求め、圧電体層の厚みに対する比で示した。

絶縁抵抗は、1 V の電圧を 30 秒印加後に測定された抵抗値で示した。

実効的な圧電歪定数の評価は、防震台上に固定した試料に対し、積層方向に 150 kgf の予荷重を加えた状態で、 $0 \sim 200\text{ V}$ の電圧を印加し、その時の試料の全長の変化量を測定し、この変化量を積層数および印加電圧で除することにより算出した。

キュリー温度は、圧電磁器の静電容量の温度特性を測定して求めた。

(表 1)

試料 No.	A/B 比	導体層	焼成雰囲気 の酸素 分圧	混在 領域 厚み	剥離あ りなし	絶縁抵 抗	実効的 圧電歪定 数 d_{33}	キュリー 温度
		組成	Atm	%		Ω	pm/V	°C
*1	0.99	95/5	0.200	4.00	なし	10^8	860	332
2	0.99	95/5	0.195	2.70	なし	6×10^8	890	331
3	0.99	95/5	0.190	2.00	なし	7×10^8	880	330
4	0.99	95/5	0.180	0.90	あり	8×10^8	870	329
5	1	95/5	0.195	3.00	なし	4×10^8	860	328
6	0.99	90/ 10	0.195	2.80	なし	5×10^8	890	332
7	0.99	85/ 15	0.195	2.90	なし	5×10^8	890	333

* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

表 1 の結果から、本発明の積層型圧電素子である試料 No. 2 ~ 7 では、剥離もなく、絶縁抵抗が $4 \times 10^8 \Omega$ 以上、実効的な圧電歪定数が 860 pm/V 以上、キュリー温度も 328°C と高く安定していた。尚、これらの試料では、圧電体層を形成している磁器の相対密度がいずれも 95% 以上であり、磁器の平均結晶粒径はいずれも $1 \sim 6 \mu\text{m}$ であった。

一方、酸素分圧が 0.2 atm の雰囲気中（大気中）にての焼成によって作製された試料 No. 1 では、Pb-Pd 混在領域の厚みが 4% と大きくなり絶縁抵抗が $10^8 \Omega$ と、本発明の試料に比して低かった。

(実験例 2)

粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ のポリエチレン製ビーズを原料の仮焼粉末に配合した以外は、実験例 1 の試料 No. 2 ~ 7 と全く同様にして積層型圧電素子を作製した（グリーンシート積層体の加熱加圧による一体化は、温度を 100°C 、圧力を 10 MPa とした）。このようにして、各積層型圧電素子の各圧電体層に、短軸 $a = 5 \mu\text{m}$ 、長軸 $b = 20 \mu\text{m}$ のボイドを 5 体積%の割合で分布させた。このような積層型圧電素子に 2 kV/mm の電圧を印加して変位を確認したと

ころ、ボイドが形成されていない実験例 1 の試料に比して、その変位量が増大していた。また、電界の集中によるクラックの発生もなかった。

請求の範囲

1. Pbを含む圧電体層と、導体成分としてパラジウムを含む導体層とを交互に積層してなる積層型圧電素子において、

2つの導体層の間に形成されている圧電体層には、該導体層との界面部分に、PbとPdとが混在する領域が層状に形成されており、該領域は、それぞれ、該圧電体層の厚みに対して3%以下の厚みを有していることを特徴とする積層型圧電素子。

2. 前記領域は、それぞれ、前記圧電体層の厚みに対して1～3%の厚みを有している請求の範囲1に記載の積層型圧電素子。

3. 前記圧電体層の厚みが50 μ m以上である請求の範囲1に記載の積層型圧電素子。

4. 前記圧電体層は、AサイトにPbを含み、且つBサイトにZr及びTiを含む ABO_3 型組成を有するペロブスカイト型複合酸化物を結晶相として有する圧電磁器により形成されており、該圧電体層中に存在するAサイト元素とBサイト元素との元素比(A/B)が1未満である請求の範囲1に記載の積層型圧電素子。

5. 前記導体層の厚みが1 μ m以上である請求の範囲1に記載の積層型圧電素子。

6. 前記導体層は、導体成分として、少なくともパラジウムを含む周期律表第Ⅷ族元素と、周期律表第Ⅰb族元素とを含有している請求の範囲1に記載の積層型圧電素子。

7. 前記導体層は、第Ⅷ族元素含有量をM1質量%及び第Ⅰb族元素の含有量をM2質量%としたとき、下記の条件：

$$0.001 \leq M1 \leq 15$$

$$85 \leq M2 \leq 99.999$$

$$M1 + M2 = 100 \text{ 質量\%}$$

を満足している請求の範囲6に記載の積層型圧電素子。

8. 前記導体層は、周期律表第Ⅷ族元素として、Ni、Pt、Rh、Ir、Ru及びOsからなる群より選択される少なくとも1種と、パラジウムとを含有し、且つ周期律表第Ⅰb族元素として、Cu、Ag及びAuの少なくとも1種を含有している請求の範囲6に記載の積層型圧電素子。

9. 前記圧電体層中には、圧電体層の体積当り15%以下の量で微細なポイドが分布している請求の範囲1に記載の積層型圧電素子。

10. 前記ポイドは、圧電体層の厚み方向を短軸とし且つ圧電体層の面方向を長軸とする扁平形状で分布している請求の範囲9に記載の積層型圧電素子。

11. 前記ポイドの短軸の長さをa、長軸の長さをbとしたとき、 $b/a \leq 4$ であり、且つ $b \geq 3 \mu m$ である請求の範囲10に記載の積層型圧電素子。

12. Pb成分を含む圧電体原料粉末を用いて成形されたグリーンシートの一方向の表面に、導体成分としてパラジウムを含む導体ペーストを塗布して導体ペースト層を形成する工程；

前記導体ペースト層を表面に有するグリーンシートの複数毎を、グリーンシートと導体ペースト層とが交互に位置するように積層して柱状積層体を形成する工程；

前記柱状積層体を、酸素分圧が $10^{-12} atm \sim 0.195 atm$ の雰囲気中にて焼成して柱状積層圧電体を形成する工程；

及び

前記柱状積層圧電体の側面に外部電極ペーストを塗布し、焼き付けることにより外部電極を形成する工程；

からなることを特徴とする積層型圧電素子の製法。

13. 前記柱状積層体の焼成を $1000^{\circ}C$ 以下で行う請求の範囲12に記載の積層型圧電素子の製法。

14. 前記圧電体原料粉末に樹脂製ビーズを配合して成形されたグリーンシートを用いる請求の範囲12に記載の積層型圧電素子の製法。

15. 噴射孔を有する収納容器と、該収納容器内に收容された請求の範囲1

に記載の積層型圧電素子と、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるパルプとを具備してなることを特徴とする噴射装置。

図 1

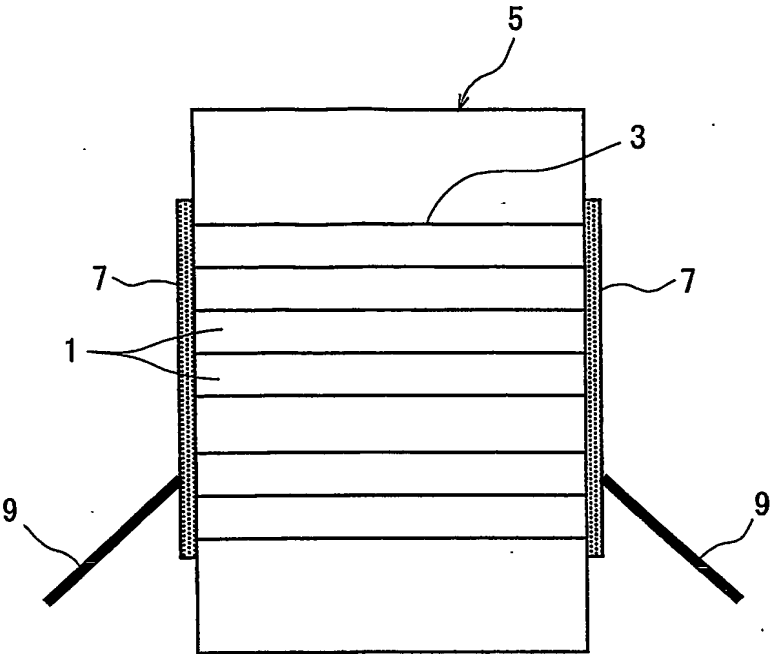


図 2

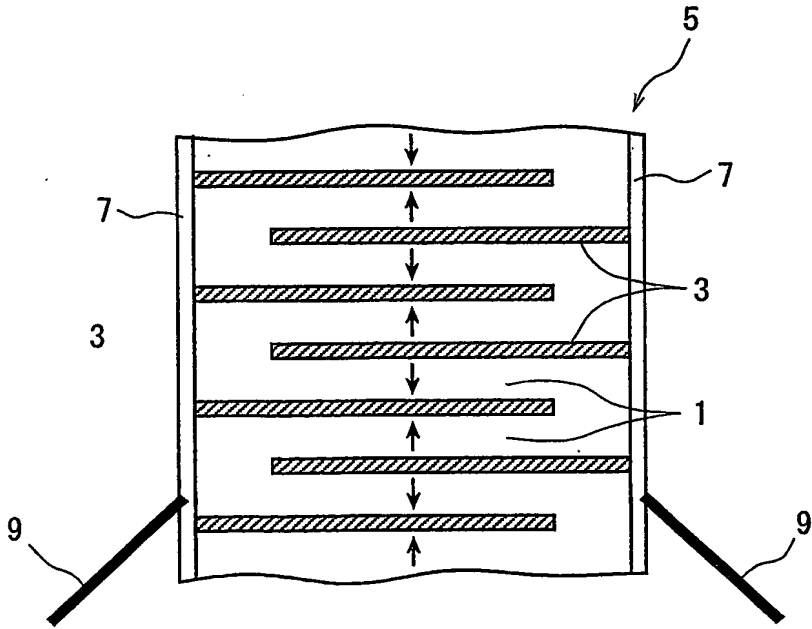


図 3

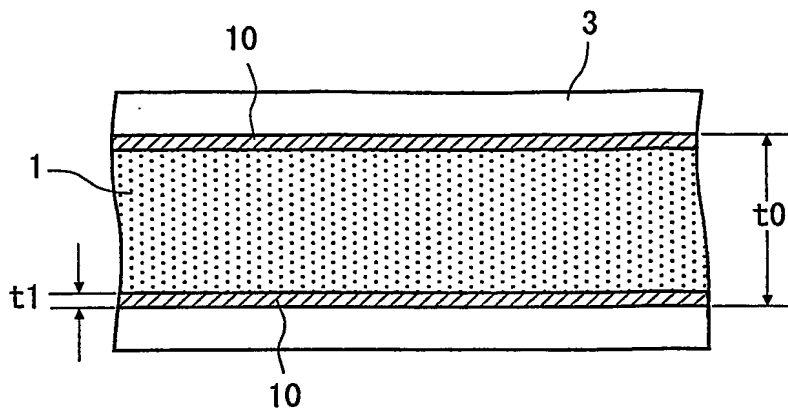
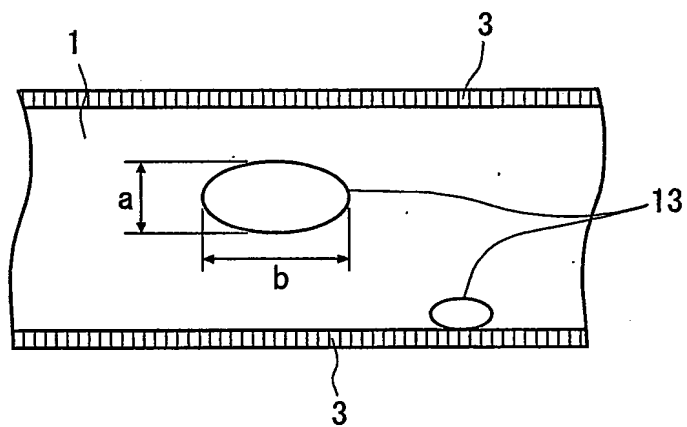
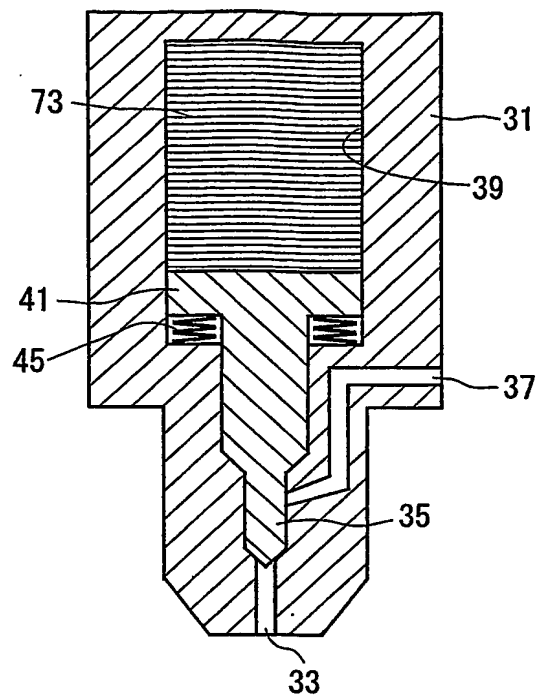


図 4



3/3

図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L41/083, 41/22, F02M51/00, 51/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L41/083, 41/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-261346 A (Denso Corp.), 13 September, 2002 (13.09.02), Par. Nos. [0021] to [0058] & US 2002/0150508 A1 Par. Nos. [0109] to [0186]	1-6, 12, 13, 15 7-11, 14
Y	JP 2002-299710 A (Kyocera Corp.), 11 October, 2002 (11.10.02), Par. Nos. [0010] to [0023] (Family: none)	7
Y	JP 2003-324223 A (Denso Corp.), 14 November, 2003 (14.11.03), Par. No. [0012] (Family: none)	8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 February, 2005 (24.02.05)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019447

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-231127 A (Kanebo, Ltd.), 29 August, 1995 (29.08.95), Par. Nos. [0015] to [0026] (Family: none)	9-11, 14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L41/083, 41/22, F02M51/00, 51/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L41/083, 41/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-261346 A (株式会社デンソー), 2002.09.13, 段落【0021】-【0058】	1-6, 1
Y	& US 2002/0150508 A1, 段落【0109】-【0186】	2, 13, 15
Y	JP 2002-299710 A (京セラ株式会社), 2002.10.11, 段落【0010】-【0023】 (ファミリーなし)	7-11, 14, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.02.2005

国際調査報告の発送日

15.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

國島 明弘

4M

3238

電話番号 03-3581-1101 内線 3460

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-324223 A (株式会社デンソー), 2003. 11. 14, 段落【0012】 (ファミリーなし)	8
Y	JP 7-231127 A (鐘紡株式会社), 1995. 08. 29, 段落【0015】 - 【0026】 (ファミリーなし)	9-11, 1, 4